

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月12日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-361071  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2002-361071]

出願人 株式会社ブリヂストン  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2005年 1月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3001250

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-10813

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

    【氏名】 吉川 雅人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

    【氏名】 杉山 秀夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000005278

    【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

    【識別番号】 100086911

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 004787

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化還元性物質を担持させた、エチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂フィルムよりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 2】 請求項 1 において、該エチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂フィルムは、架橋剤を含むものであることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、該エチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂の酢酸ビニル含有量が 5 ～ 5 0 重量%であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、酸化還元性物質を含むエチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂組成物を成膜してなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、該エチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂フィルムに酸化還元性物質の溶液を含浸させて乾燥することにより酸化還元性物質を担持させてなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該酸化還元性物質の担持量が該エチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂に対して 5 ～ 5 0 重量%であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電解質。

【請求項 7】 色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池用電解質であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池に係り、特に色素増感型太陽電池に用いられる固体状電解質と、このような固体状電解質を備える色素増感型太陽電池に関する。

#### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。図1は、このような色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。図1に示す如く、ガラス基板等の基板1上に透明電極2が設けられ、この透明電極2上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成されている。この色素増感型半導体電極の透明電極2と対向して間隔をあけて対電極4が設置されており、そして側部が封止材5により封止され、色素増感型半導体電極と対電極4との間に電解質6が封入されている。色素吸着半導体膜3は、通常、色素を吸着させた酸化チタン薄膜よりなり、この酸化チタン薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を酸化チタン微粒子に渡すことによって発電が行われる。

#### 【0 0 0 3】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来、色素増感型太陽電池の電解質は、一般に酸化還元性物質を溶媒に溶解してなる液状電解質であるため、封止部分からの液漏れ等の問題があり、このことが色素増感型太陽電池の耐久性、信頼性に影響を及ぼしていた。

#### 【0 0 0 4】

この問題を解決するために、従来、液状電解質を各種のポリマーに担持させて擬固体化することも提案されているが、色素増感型太陽電池の発電効率を損なうことのない、より安全性、耐久性に優れかつ安価な固体状電解質が望まれている。

#### 【0 0 0 5】

本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、酸化還元性物質を担持させた、エチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂（以下「EVA樹脂」と称す。）フィルムよりなることを特徴とする。

**【0007】**

EVA樹脂フィルムに、酸化還元性物質を担持させることにより、電解質を擬固体化することができる。この電解質は、色素増感型太陽電池の発電効率に影響を及ぼすことなく、安全性、耐久性に優れ、かつ安価に提供される。

**【0008】**

本発明において、EVA樹脂フィルムは、架橋剤を含むものであることが好ましい。また、EVA樹脂フィルムの酸化還元性物質含有量は5～50重量%であることが好ましい。

**【0009】**

このような本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、EVA樹脂フィルムに酸化還元性物質の溶液を含浸させて乾燥することにより酸化還元性物質を担持させるか、或いは、予め酸化還元性物質を混合したEVA樹脂組成物を成膜することにより製造することができ、酸化還元性物質の担持量はEVA樹脂に対して5～50重量%であることが好ましい。

**【0010】**

本発明の色素増感型太陽電池は、色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対向して設けられた対電極と、該色素増感型半導体電極と対電極との間に配置された固体状電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該固体状電解質が、このような本発明の電解質であるものであり、発電効率、耐久性、安全性に優れ、安価に提供される。

**【0011】****【発明の実施の形態】**

以下に本発明の色素増感型太陽電池用電解質及び色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

## 【0012】

まず、本発明において、酸化還元性物質を担持する EVA 樹脂フィルムについて説明する。

## 【0013】

EVA 樹脂フィルムを構成する EVA 樹脂としては、酢酸ビニル含有量が 5 ～ 50 重量%、特に 15 ～ 40 重量%のものが好ましい。EVA 樹脂の酢酸ビニル含有量が 5 重量%より少ないと耐候性及び透明性に問題があり、また 40 重量%を超すと機械的性質が著しく低下する上に、成膜が困難となり、フィルム相互のブロッキングが生ずる。

## 【0014】

EVA 樹脂フィルムの成膜材料である EVA 樹脂組成物には、架橋剤を配合し、得られる EVA 樹脂フィルムに架橋構造を持たせることが、電解質を担持させるために、また、太陽電池セル構造において上部電極と下部電極の一体化にも接着剂的な役目を果たす点で好ましい。

## 【0015】

架橋剤としては加熱架橋する場合は、有機過酸化物が適当であり、フィルム加工温度、架橋温度、貯蔵安定性等を考慮して選ばれる。使用可能な過酸化物としては、例えば 2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド; 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3; ジ-t-ブチルパーオキシド; t-ブチルクミルパーオキシド; 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン; ジクミルパーオキシド;  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン; n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート; 2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン; 1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン; 1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン; t-ブチルパーオキシベンゾエート; ベンゾイルパーオキシド; t-ブチルパーオキシアセテート; 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3; 1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン; 1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン

；メチルエチルケトンパーオキシド；2，5-ジメチルヘキシル-2，5-ビスパーオキシベンゾエート；t-ブチルヒドロパーオキシド；p-メンタンヒドロパーオキシド；p-クロルベンゾイルパーオキシド；t-ブチルパーオキシイソブチレート；ヒドロキシヘプチルパーオキシド；クロルヘキサノンパーオキシドなどが挙げられる。これらの過酸化物は1種を単独で又は2種以上を混合して、通常EVA樹脂100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.1～10重量部の割合で使用される。

#### 【0016】

有機過酸化物は通常EVA樹脂に対し押出機、ロールミル等で混練されるが、有機溶媒、可塑剤、ビニルモノマー等に溶解し、成膜されたEVA樹脂フィルムに含浸させることにより添加しても良い。

#### 【0017】

なお、EVA樹脂の物性（機械的強度、光学的特性、接着性、耐候性、耐白化性、架橋速度など）の改良のために、各種アクリロキシ基又はメタクリロキシ基及びアリル基含有化合物を添加することができる。この目的で用いられる化合物としてはアクリル酸又はメタクリル酸誘導体、例えばそのエステル及びアミドが最も一般的であり、エステル残基としてはメチル、エチル、ドデシル、ステアリル、ラウリル等のアルキル基の他、シクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル基などが挙げられる。また、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能アルコールとのエステルを用いることもできる。アミドとしてはダイアセトンアクリルアミドが代表的である。より具体的には、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等のアクリル又はメタクリル酸エステル等の多官能エステルや、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリル等のアリル基含有化合物が挙げられ、これらは1種を単独で、或いは2種以上を混合して、通常EVA樹脂100重量部に対して0.1～2重量部、好ましくは0.5～5重量部用いられる。

## 【0018】

EVA樹脂を光により架橋する場合、前記過酸化物の代りに光増感剤が通常EVA樹脂100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.1～10重量部使用される。この場合、使用可能な光増感剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジベンジル、5-ニトロアセナフテン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、p-ニトロジフェニル、p-ニトロアニリン、2,4,6-トリニトロアニリン、1,2-ベンズアントラキノン、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロンなどが挙げられ、これらは1種を単独で或いは2種以上を混合して用いることができる。

## 【0019】

また、この場合、促進剤としてシランカップリング剤が併用される。このシランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ (アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらのシランカップリング剤は通常EVA樹脂100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.001～5重量部の割合で1種又は2種以上が混合使用される。

## 【0020】

なお、本発明に係るEVA樹脂フィルムには、その他、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、老化防止剤、塗料加工助剤を少量含んでも良く、また、必要に応じて得られる太陽電池自体の色合いを調整するために染料、顔料などの着色剤、カーボンブラック、疎水性シリカ、炭酸カルシウム等の充填剤を適量配合しても良い。

## 【0021】



また、半導体電極や対電極との密着性改良の手段として、本発明に係る E V A 樹脂フィルム面へのコロナ放電処理、低温プラズマ処理、電子線照射、紫外線照射などの手段も有効である。

#### 【0 0 2 2】

本発明においては、このような E V A 樹脂フィルムに、酸化還元性物質を担持させるには、

① E V A 樹脂フィルムの成膜材料としての E V A 樹脂組成物に、予め E V A 樹脂に対して架橋剤やその他の添加剤と共に、酸化還元性物質を混合し、常法に従って成膜し、酸化還元性物質含有 E V A 樹脂フィルムを得る。

② 成膜された E V A 樹脂フィルムに酸化還元性物質を含浸させる。例えば、酸化還元性物質の溶液中にこの E V A 樹脂シートを浸漬するなどして酸化還元性物質溶液を含浸させた後、乾燥する。

#### 【0 0 2 3】

酸化還元性物質としては、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されないが、L i I、N a I、K I、C a I<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、L i B r、N a B r、K B r、C a B r<sub>2</sub>などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが好ましい。

#### 【0 0 2 4】

E V A 樹脂フィルムへの含浸に用いる酸化還元性物質溶液中の、これらの酸化還元性物質の濃度としては、0. 0 1 ~ 1 モル / L の範囲が挙げられるが、特に 0. 0 5 ~ 0. 5 モル / L が好ましい。

#### 【0 0 2 5】

また、溶媒としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、その他、水や非プロトン極性物質などが挙げられるが、これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が好ましい。

#### 【0 0 2 6】

このような酸化還元性物質溶液に E V A 樹脂を浸漬する場合、浸漬時間は 5 時

間程度必要であるが、浸漬温度を高く設定すれば、酸化還元性物質溶液が活性化されて浸透速度が速くなり、電解質の作製時間が短縮できるので好ましい。この浸漬温度は、ラジカル反応が起こらない程度に抑える必要があり、具体的には 35 ～ 65℃ 程度である。

#### 【 0 0 2 7 】

含浸後の乾燥は室温で 0.5 ～ 1 時間程度行うことが好ましい。

#### 【 0 0 2 8 】

このようにして得られる本発明の色素増感型太陽電池用電解質は、EVA樹脂に対する酸化還元性物質の担持量が少な過ぎると、電解質として機能に劣るものとなることから、EVA樹脂に対する酸化還元性物質担持量で 5 重量%以上であることが好ましい。この担持量が過度に多いと担持させた酸化還元物質が、EVA樹脂中からブリードしたり、EVA樹脂の強度が弱くなったり、劣化するなどのために、電池組み立て時の取り扱いに支障が出るなどの懸念があるため、EVA樹脂に対する酸化還元性物質の担持量は、通常 10 ～ 30 重量%であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

なお、色素増感型太陽電池の電解質の厚さは、通常の場合 10 nm ～ 2 mm 程度であるため、本発明に係る EVA樹脂フィルムはこの程度の厚さに成膜されることが好ましい。成膜は、フィルム厚みが薄い場合は EVA樹脂等の材料を溶媒などに溶解しフィルムを作製し、厚い場合は Tダイ等のフィルム押出し装置により成形することにより行うことができる。例えば、膜厚 50  $\mu$ m 以上 2 mm 以下の場合、EVA樹脂と上述の添加剤とを混合し、押出機、ロール等で混練した後カレンダー、ロール、Tダイ押出、インフレーション等の成膜法により所定の形状にフィルム成形し、成膜に際して、必要に応じてエンボスを付与する。膜厚 0.1 mm 以下の場合、EVA樹脂と上述の添加剤とを混合した後、溶剤等で希釈した液状物をロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、マイカバーコーター、フローコーター、スプレーコーター等により塗工することにより容易に成膜することができる。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明の色素増感型太陽電池は、電解質としてこのような本発明の色素増感型太陽電池用電解質を用いたものであるが、電解質以外の他の構成は、図 1 に示すような従来の色素増感型太陽電池と同様の構成とされる。

#### 【0031】

色素増感型太陽電池の基板 1 としては、通常ガラス板であり、通常珪酸塩ガラスであるが、可視光線の透過性を確保できる限り、種々のプラスチック基板等を使用することができる。基板の厚さは、0.1～10mmが一般的であり、0.3～5mmが好ましい。ガラス板は、化学的に或いは熱的に強化させたものが好ましい。

#### 【0032】

透明電極 2 としては、 $\text{In}_2\text{O}_3$  や  $\text{SnO}_2$  の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_4$  を挙げることができる。

#### 【0033】

分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜 3 の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タンゲステン、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の 1 種又は 2 種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタン或いは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれるが、特に本発明ではアナタース型酸化チタンが好ましい。また金属酸化物半導体膜は微細な結晶構造を有することが好ましい。また多孔質膜であることも好ましい。金属酸化物半導体の膜厚は、10nm以上であることが一般的であり、100～1000nmが好ましい。

#### 【0034】

酸化物半導体膜に吸着させる有機色素（分光増感色素）は、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つものであり、種々の金属錯体や有機色素の 1 種又は

2 種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアシル基の官能基を有するものが半導体への吸着が速いため、好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平 1-220380 号公報、特表平 5-504023 号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミン B、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

#### 【0035】

有機色素（分光増感色素）を半導体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すれば良い。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであれば良く、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

#### 【0036】

また、対電極 4 としては、導電性を有するものであれば良く、任意の導電性材料が用いられるが、電解質の  $I_3^-$  イオン等の酸化型のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン、コバルト、ニッケル、クロム等が挙げられる。

## 【0 0 3 7】

色素増感型半導体電極は、基板 1 上に、透明電極（透明性導電膜）2 をコートし、その上に光電変換材料用半導体膜を形成し、上述のように色素を吸着して形成される。この色素増感型半導体電極に対電極 4 として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を対面させ、これらの電極間に本発明の電解質 6 を封止材 5 により封入して本発明の太陽電池とすることができる。

## 【0 0 3 8】

対電極 4 及び半導体電極との間に本発明の電解質 6 を介在させて接合一体化させる方法としては、加熱積層法であれば、一般的なアイロンで容易に行うことができ、また、加圧加熱方法としては、半導体電極、電解質としての酸化還元性物質担持未架橋フィルム及び対電極を貼り合わせた後、真空袋中に入れ脱気後加熱する方法でも良く、接合は極めて容易に行える。この接合条件としては、熱架橋の場合は、用いた架橋剤（有機過酸化物）の種類に依存するが、通常 7 0 ～ 1 5 0 ℃、好ましくは 7 0 ～ 1 3 0 ℃で、通常 1 0 秒～1 2 0 分、好ましくは 2 0 秒～6 0 分である。また、光架橋の場合、光源としては紫外～可視領域に発光する多くのものが採用でき、例えば超高圧、高圧、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーク灯、白熱灯、レーザー光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、通常数十秒～数十分程度である。架橋促進のために、予め 4 0 ～ 1 2 0 ℃に加熱した後、これに紫外線を照射しても良い。また、接合時の加圧力についても適宜選定され、通常 5 ～ 5 0 k g / c m <sup>2</sup>、特に 1 0 ～ 3 0 k g / c m <sup>2</sup> の加圧力とすることが好ましい。

## 【0 0 3 9】

本発明の色素増感型太陽電池は、前記色素増感型半導体電極、電解質及び対電極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その色素増感型半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池では、その色素増感型半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光を当てると、色素増感型半導体電極とその対電極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

## 【0040】

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

## 【0041】

## 実施例 1

## [電解質の製造]

下記配合のEVA樹脂組成物をカレンダー加工機により成膜して厚さ0.2mmのEVA樹脂フィルムを得た。

## 【0042】

## &lt;EVA樹脂組成物配合(部)&gt;

EVA樹脂: 100

有機過酸化物(ジクミルパーオキサイド): 2

トリメチロールプロパントリアクリレート: 5

## 【0043】

得られたEVA樹脂フィルムを5mm×5mmに裁断し、下記の酸化還元性物質溶液に30℃で5時間浸漬することにより、酸化還元性物質溶液を含浸させ、本発明の色素増感型太陽電池用電解質を得た。その後、使用前に大気中で乾燥させることにより低沸点溶媒(アセトニトリル等)を蒸発させ、EVA樹脂フィルムの表面に粘着性が残っている状態で下記の電極間に入れた。

## 【0044】

## [酸化還元性物質溶液]

溶媒: アセトニトリル: 1L

ヨウ化リチウム: 0.2モル(重量)

1,2ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド: 0.2モル

ヨウ素: 0.1モル

t-ブチルピリジン: 0.4モル

## 【0045】

なお、EVA樹脂に対する酸化還元性物質の担持量は18重量%であった。

## 【0 0 4 6】

## [色素増感型太陽電池の製造]

2.  $5 \times 3 \text{ cm}$  のガラス基板 (厚さ:  $2 \text{ mm}$ ) 上に、厚さ  $3000 \text{ \AA}$  の ITO 膜を形成し、この上に厚さ  $10 \mu\text{m}$ 、面積  $5 \text{ mm}^2$  の酸化チタン膜を形成した。

## 【0 0 4 7】

分光増感色素として、シスージ (チオシアナト) - ビス (2, 2' - ビピリジル - 4 - ジカルボキシレート - 4' - テトラブチルアンモニウムカルボキシレート) ルテニウム (II) をエタノール液に  $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  で溶解した液に上記酸化チタン膜を形成した基板を入れ、室温で 18 時間浸漬して、色素増感型半導体電極を得た。分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積  $1 \text{ cm}^2$  あたり  $10 \mu\text{g}$  であった。

## 【0 0 4 8】

この色素増感型半導体電極に、対電極として、フッ素をドーピングした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用い、2 つの電極の間に上記の電解質を入れて加熱加圧して EVA 樹脂を架橋硬化させることにより接着し、この側面を樹脂で封止した後、リード線を取付けて、本発明の色素増感型太陽電池を作製した。

## 【0 0 4 9】

得られた色素増感型太陽電池に、ソーラーシュミレーターで  $100 \text{ W/m}^2$  の強度の光を照射したところ、 $V_{oc}$  (開回路状態の電圧) は  $0.72 \text{ V}$  であり、 $J_{sc}$  (回路を短絡したとき流れる電流の密度) は  $8.8 \text{ mA/cm}^2$  であり、 $FF$  (曲線因子) は  $0.51$  であり、 $\eta$  (変換効率) は  $4.0\%$  であった。この結果から、色素増感型太陽電池として有用であることが確認された。

## 【0 0 5 0】

## 【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。

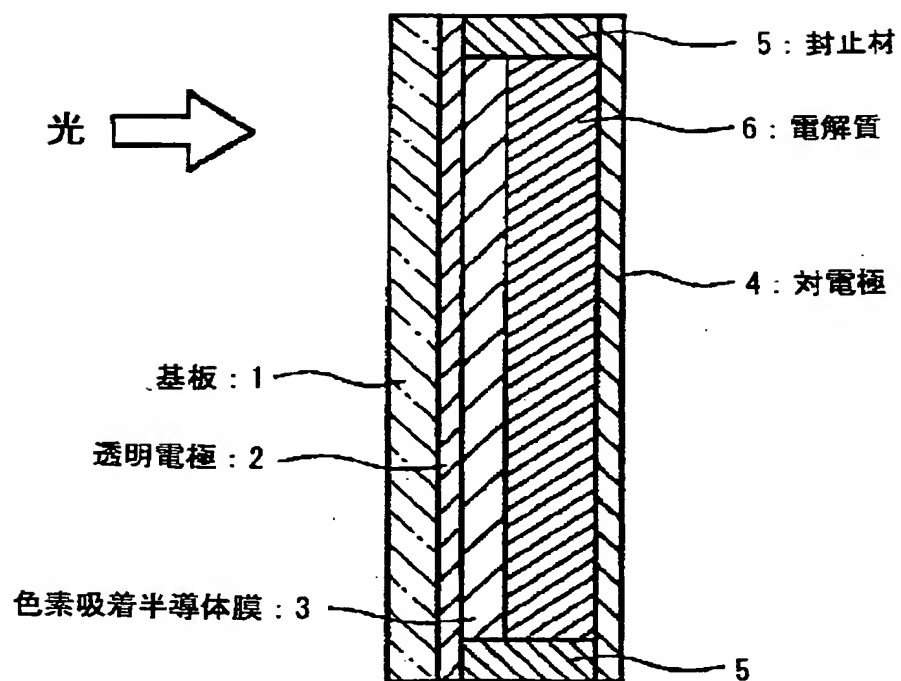
## 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明電極
- 3 色素吸着半導体膜
- 4 対電極
- 5 封止材
- 6 電解質



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素増感型太陽電池の発電効率、耐久性、安全性の向上に有効でしかも安価に製造可能な色素増感型太陽電池用固体状電解質及び色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 酸化還元性物質を担持させた、E V A樹脂フィルムよりなる色素増感型太陽電池用電解質。E V A樹脂としては酢酸ビニル含有量5～50重量%の架橋型樹脂が好ましい。色素増感型半導体電極2, 3と、この電極に対向して設けられた対電極4との間に、この電解質6を有する色素増感型太陽電池。

【選択図】 図1

認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 7 1 |
| 受付番号    | 5 0 2 0 1 8 8 4 8 5 7    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第一担当上席 0 0 9 0           |
| 作成日     | 平成 1 4 年 1 2 月 1 3 日     |

< 認定情報・付加情報 >

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年12月12日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 1 0 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 7 8 ]

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日     |
| [変更理由]   | 新規登録                    |
| 住 所      | 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号 |
| 氏 名      | 株式会社ブリヂストン              |